

S V E R I G E



PATENT- OCH  
REGISTRERINGSVERKET

UTLÄGGNINGSSKRIFT nr 361 468

Int. d 21 c 1/06 kl. 55 b 1/10

P.ans. nr 5960/65 Inkom den 6 V 1965

Giltighetsdag den 6 V 1965

Ans. allmänt tillgänglig den 1 VII 1968

Ans. uttagd och utläggningsskriften publicerad den 9 VI 1969

Prioritet ej begärd

MO OCH DOMSJÖ AB, ÖRNSKÖLDSVIK

Uppfinnare: F E Gärtner och F A Kolosh

Ombud: E Lindquist

Sätt att nedsätta hartshalten vid alkalisk kokning av ved, företrädesvis lövved

o

Vid ett alkaliskt kok som kan utföras även i närvaro av sulfid- och/eller polysulfidjoner erhålls en uppslutning av vedsubstansen och en (åtminstone delvis) delignifiering. De kemiska förlopp som härvid försiggår med avseende på cellulosa- och hemicellulosa komponenter samt ligninet i veden har undersöks detaljerat, varvid bl.a. väsentliga skillnader mellan barr- (ex. tall-) och lövved (ex. björk) kunnat påvisas.

Även skillnaderna mellan extraktivämnen i dessa vedslag har studerats, varvid man funnit att björkens extraktivämnen till stor del utgöres av omättade fettsyror, medan tallens innehåller en blandning av omättade fettsyror och hartssyror utöver varierande mängder av steroler, högre alkoholer, vaxer, kolväten osv. Björkens fettsyror i olagrad ved föreligger i form av fettsyraglycerider, medan de i tallved till stor del är fria.

Väsentliga skillnader föreligger mellan löv- och barrved även vad beträffar extraktivämnenas fördelning i veden. Mer än två tredjedelar av tallextrakten föreligger exempelvis som kanalharts, lättillgängligt för alkalisk extraktion, medan resten till stor del förekommer i parenkymatiska märgstråleceller. En väsentlig del av dessa cellers yta utgöres av porer, så att även denna del av hartset är relativt lättillgänglig. Tallvedens parenkymceller slås lätt sönder vid en mekanisk bearbetning, så att extraktivämnen relativt lätt kan tvättas ut.

I lövved (exempelvis björk) föreligger däremot den övervägande delen av extraktivämnen i parenkymceller huvudsakligen som märgstråleceller och är p.g.a. ett li-

BEST AVAILABLE COPY

tel portvärsnitt svårtillgänglig. Dessa celler kan inte heller slås sönder lätt vid en mekanisk bearbetning, vilket medför att även dispergeringen och tvättningen av lövvedharts kan medföra svårigheter.

Dessa grundläggande skillnader i löv- och barrvedens extraktivämnen gör, att vid ett alkaliskt kok hartsproblemen oftast kan behärskas när det gäller barrved, men svårigheter vad beträffar extraktivämnen kan uppstå vid lövved. Dessa svårigheter kan ge uttryck i form av för hög extrakthalt och/eller hartsprickar på massan, en stark eftergulningstendens hos massan och/eller hartsavlagringar i olika delar av systemet (blekeri, torkmaskin, filter, viror osv.) Sådana svårigheter kan ofta förvärras med minskad lagringstid hos veden. Även denna tendens tycks bli mera framträdande vid lövved.

Det är känt att i vissa kokförfaranden användes tallolja eller tallsåpa som koktillsats vid alkalisk uppslutning av lövved. På detta sätt erhålls ofta goda resultat, men nackdelar med denna koktillsats är icke obetydliga. Som sådana kan nämnas: varierande tillgång och kvalitet av tallolja, hög belastning av kokaren p.g.a. höga talloljesatsningar (exv. 1-5% räknat på vedvikten), kontamination av talloljan genom björk-extraktivämnen osv.

Det har nu överraskande nog befunnits att de tidigare nämnda svårigheterna, som har sitt gemensamma ursprung i för hög halt på extraktivämnen, kan undanrörjas om man i enlighet med uppförningen utför kokningen eller del därväg i närvaro av sulfonerade ämnen av den allmänna formeln:



där A är en alifatisk rak eller grenad kolvätekedja med 4-20 C-atomer, X är en isocyclisk radikal såsom bensen eller naftalen. Natriumsaltet erhålls, genom att det sulfonerade ämnet i sin syraform före blåsningen tillsättes till kokaren. Som koktillsatser kan användas: alkylarylsulfonsyror, såsom tetrapropylebensensulfonsyra, linear  $C_{12} - C_{14}$ -bensensulfonsyra, alkynäftalinsulfonsyra såsom isobutyläftalinsulfonsyra, nonyläftalinsulfonsyra. Som särskilt värdefull koktillsats har visat sig vara linjär alkylbensensulfonsyra med 12 kolatomer i alkylkedjan och mindre mängd med 10, 11, 13 och 14 kolatomer.

Genom kombination av ovannämnda ämnen med vissa andra ämnen kan dessutom synergetiska effekter erhållas, varigenom ytterligare fördelar kan vinnas. Sådana ämnen är t.ex. Na-salter av fettsyror, t.ex. av tallfettsyror (tallolja), alkyleneoxid-addukter såsom etoxilerade fettalkoholer, alkylfenoler, vidare polyoxietylen-polyoxipropyleblockpolymerer. Utom organiska tillsatser kan också oorganiska salter, såsom fosfater och/eller polyfosfater användas. Dessa ämnen kan lämpligen tillsättas i en mängd av 0.2 - 3.0 % räknat på torrved.

De ovannämnda sulfonerade ämnena kan användas såsom koktillsats med 0.05 - 3 %, räknat på torr ved. Särskilt stor fördel har vunnits genom användning av de icke neutraliserade sulfonsyrorna som tillsatsmedel i stället för att tillföra dem i form av deras natrium- eller kaliumsalter.

De fördelar som erhålls enligt uppfinningen är framför allt, att sulfonsyran är flytande och lätt kan doseras genom doserpump till såväl kontinuerligt som diskontinuerligt arbetande kokare eller också tillsammans med en befintlig kok- eller tvättvätskecirkulation. I motsats till sulfonsyran är dess salter fasta och svåra att dosera till en kokare. Sulfonsyran framställs också direkt i sin syraform och transporteras som sådan, varigenom den dels tillverkningsmässigt blir billigare än om Na- eller K-salt skall tillverkas i ett särskilt reaktionssteg, dels sparas stora transportkostnader jämfört med ett med vatten mer eller mindre utspätt sulfonatsalt eller alternativt indunstnings- eller spraykostnader, om en torkad produkt skall tillverkas. Eftersom sulfonsyran är flytande, fördelar den sig och upplöses snabbt i kokaren. En bättre verkan har vidare erhållits med syran jämfört med om dess salter skulle användas.

Följande exempel belyser den nya metoden:

Exempel 1

Björkvedflis (25.7 % pentosan, 20.1 % lignin, 1.9 % diklormetanextrakt, 1.3 % etanolextrakt och 4.8 uronsyrehalt) kokades vid följande betingelser: verksamt alkali: 21 %; sulfiditet 30 %; ved/vätskeförhållande: 1.0/3.5 kg/l; uppkörningstid 80 - 158°C: 130 min; tid vid max. temp. 158°C; 120 min. Efter defibrering och tvätt bestämdes den oblekta massans halt på extraktivämnen. Med detta förfarande utfördes ett antal försök för att studera effekten av koktillsatser på massans hartshalt. Vid dessa försök tillfördes koktillsatser samtidigt med kokvätskan, som sulfonsyra användes grenad dodecylbensensulfonsyra med medelmolvikten 348 och innehållande huvudsakligen 12 kolatomer i alkyldelen. Följande resultat erhölls:

Tabell 1

Försök	Koktillsats (% räkn. på torrvärd)	% diklormetanextrakt
1	Ingen (blindprov)	0.95
2	3 % tallolja	0.41
3	0.5 % Na-salt av tetrapropylenbensensulfonsyra, erhållt genom tillförsel av 0.47 % tetrapropylenbensensulfonsyra	0.40
4	1.0 % Na-salt av tetrapropylenbensensulfonsyra, erhållt genom tillförsel av 0.94 % tetrapropylenbensensulfonsyra	0.26
5	1.5 % tallolja	0.72
6	0.25 % Na-salt av tetrapropylenbensensulfonsyra erhållt genom tillförsel av 0.23 % tetrapropylenbensensulfonsyra	0.62
7	1.5 % tallolja + 0.25 % Na-salt av tetrapropylenbensensulfonsyra, varvid det senare erhölls genom tillförsel av 0.23 % tetrapropylenbensensulfonsyra	0.43

Av försöksresultatet framgår att tetrapropylenbensensulfonsyran är mycket effektivare än tallolja, samt att man med en blandning av tetrapropylenbensensulfonsyra

och tallolja erhåller en god effekt även med små halter.

Exempel 2

Björkvedsflis med följande analysdata: 27.0 % pentosan, 19.5 % lignin, 2.4 % diklormetanextrakt, 2.1 % etanolextrakt, 5.1 % uronsyrahalt, råvolymvikt  $488 \text{ kg/m}^3$  kokades vid följande betingelser: verksamt alkali: 21 %, sulfiditet 30 %, ved/vätskeförhållande: 1.0/3.5 kg/l; Uppkörningstid  $80 - 158^\circ\text{C}$ : 130 min, tid vid maximala temperaturen  $158^\circ\text{C}$ : 120 min. Efter defibrering och tvätt bestämdes den oblekta massans halt på extraktivämnen dels med diklormetanextraktion och dels med diklormetan-etanolextraktion på allmänt känt sätt.

Med detta förfarande utfördes ett antal försök för att studera skillnaden på massans hartshalt vid användning av sulfonsyra respektive dess salter, som koktillsatser. Koktillsatser tillfördes samtidigt med kokvätskan. Tabell 2 visar erhållna resultat. Den använda dodecylbensensulfonsyran var av linjär typ med huvudsakligen 12 kolatomer i alkylgruppen och med mindre mängder föreningar med 10, 11, 13 och 14 kolatomer i alkylgruppen.

Tabell 2

Försök	Koktillsats (% räknat på torrved)	% diklor-metan-extrakt	% diklor-metan-ethanol-extrakt
8	Ingen (blindprov)	1.29	1.48
9	0.5 % trietanolamin-dodecylbensensulfonat	0.97	1.08
10	0.5 % natrium-dodecylbensensulfonat	0.84	0.99
11	0.5 % dodecylbensensulfonsyra	0.77	0.91
12	1.0 % trietanolamin-dodecylbensensulfonat	0.66	0.75
13	1.0 % natrium-dodecylbensensulfonat	0.61	0.72
14	1.0 % dodecylbensensulfonsyra	0.54	0.65

Av försöket framgår, att tillsats i form av dodecylbensensulfonsyra är mycket effektivare än tillsats i form av dess salter.

Dessa försök visar vidare att vid användning av koktillsatser tillhörande de ovan angivna typerna av föreningar en väsentlig minskning av massans hartshalt erhålls. Det visar sig vidare att dessa koktillsatser kan tillföras på olika sätt t.ex. genom besprutning av flis med en stamlösning av tillsatsen, införande av tillsatsen i kokaren tillsammans med kokvätskan eller tillsättning av densamma i ett senare skede av koket. Närvaron av tillsatserna är av betydelse under kokprocessen eller en del därv och vid den mekaniska bearbetningen av fibermaterialet i samband med blåsningen av koket samt vid efterföljande tvätt.

Försöken visa också att utöver den primära effekten (nämlig en sänkning av hartshalten i den kokta massan) även en del ytterligare fördelar kan vinnas genom att

dessa tillsatser är närvarande under koket eller del därav. Sådana effekter är: lättare blåsning och tömning av kokare, bättre och lättare tvätt av massan, högre vittet och mindre eftergulning av massan, lägre spetutfall och bättre och snabbare uppslutning.

Patentkrav

1. Sätt vid nedsättning av hartshalten vid alkalisk kokning av ved, företrädesvis lövved, genom att före blåsningen kokaren bringas att innehålla natriumalkylarylsulfonater med den allmänna formeln



där A är en rak eller grenad kolvätekedja med 4-20 kolatomer, X är en isocyklisk radikal, såsom bensen eller naftalen, kännetecknat därav, att i kokaren före blåsningen tillsättes en avpassad mängd av den mot det önskade alkylarylsulfonatet svarande alkylarylsulfonsyran för bildande av nämnda sulfonat.

2. Sätt enligt krav 1, kännetecknat därav, att alkylarylsulfonsyran tillsättes i sådan mängd, att mängden bildat alkylarylsulfonat uppgår till 0.05 - 3 vikt % räknat på torr ved.

3. Sätt enligt krav 1 eller 2, kännetecknat därav, att dessutom tallolja och/eller alkylenoxidanlagringsprodukter och/eller fosfater och/eller polyfosfater tillsättas i en mängd av 0.2 - 3 vikt % räknat på torr ved.

ANFÖRDA PUBLIKATIONER:

Sverige 150 651 (55 b:5/01), 186 401 (55 b:5/01)

Frankrike 950 573 (55 b:5/01)

USA 3 154 466 (162-76)

BEST AVAILABLE COPY